

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080703 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/199, 63/553

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01535

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2003 (15.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 706.9 21. März 2002 (21.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÖCKNER, Patrick [DE/DE]; Jahnstrasse 40, 40885 Ratingen (DE). CERRI, Alessandro [IT/DE]; Im Nott 3, 48301 Nottuln (DE). AN-DREJEWSKI, Werner [DE/DE]; Bismarckstrasse 105, 46284 Dorsten (DE). FRANZMANN, Giselher [DE/DE]; Markerbenhöhe 22, 58453 Witten (DE). DENKINGER, Peter [DE/DE]; Grauten Ihl 7, 48301 Nottuln (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: UNSATURATED, AMORPHOUS POLYESTERS BASED ON DETERMINED DICIDOL ISOMERS

(54) Bezeichnung: UNGESÄTTIGTE, AMORPHE POLYESTER AUF BASIS BESTIMMTER DICIDOLISOMERER

(57) Abstract: The invention relates to unsaturated, amorphous polyesters based on determined dicidol isomers and saturated and/or unsaturated dicarboxylic acids.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ungesättigte, amorphe Polyester auf Basis bestimmter Digidolisomerer und gesättigter und/oder ungesättigter Dicarbonsäuren.

WO 03/080703 A1

Ungesättigte, amorphe Polyester auf Basis bestimmter Digidolisomerer

Die Erfindung betrifft ungesättigte, amorphe Polyester auf Basis bestimmter Digidolisomerer und Säuren.

5

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) sind bekannt. Sie werden durch Kondensation von gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit Diolen hergestellt. Ihre Eigenschaften hängen weitgehend von Art und Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe ab.

- 10 Als Träger der polymerisationsfähigen Doppelbindungen werden meist α , β -ungesättigte Säuren verwendet, in erster Linie Maleinsäure bzw. deren Anhydrid oder Fumarsäure; ungesättigte Diole sind von untergeordneter Bedeutung. Je höher der Gehalt an Doppelbindungen, d. h. je kürzer der Abstand der Doppelbindungen in den Kettenmolekülen ist, um so reaktiver ist das Polyesterharz. Es polymerisiert sehr rasch unter starker
- 15 Wärmeentwicklung und hoher Volumenschrumpfung zu einem hochvernetzten und daher verhältnismäßig spröden Endprodukt. Man „verdünnt“ deshalb die reaktionsfähigen Doppelbindungen im Polyester-molekül durch Einkondensieren gesättigter aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren. Als Alkoholkomponenten werden geradkettige und verzweigte Diole verwendet. Die einzelnen UP-Harztypen unterscheiden sich nicht nur durch die zu ihrer
- 20 Herstellung verwendeten Komponenten sondern auch durch das Mengenverhältnis von gesättigten zu ungesättigten Säuren, das die Vernetzungsdichte bei der Polymerisation bestimmt, den Kondensationsgrad, d. h. die Molmasse, die Säure- und OH-Zahl, d. h. die Art der Endgruppen in den Kettenmolekülen, den Monomergehalt, die Art der Zusätze (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VOL A21, S. 217ff., 1992).

25

UP-Harze auf Basis von Digidol als Diolkomponente sind z. B. bekannt aus DE 924 889, DE 953 117, DE 22 45 110, DE 27 21 989, EP 114 208, EP 934 988.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aus der Vielzahl der Möglichkeiten und
- 30 Variationsbreite des Standes der Technik neue ungesättigte und amorphe Polyesterharze zu finden, die außerdem leicht und trübungsfrei in vielen Lösemitteln löslich und als Feststoff transparent sind. Die Aufgabe wurde wie nunmehr erläutert gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind ungesättigte, amorphe Polyester, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine α , β -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente, dadurch gekennzeichnet,

dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan besteht,

wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt, und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten, amorphen Polyestern, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine α , β -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und Alkoholkomponente, dadurch gekennzeichnet,

15 dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan besteht,

jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt,

20 und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist, durch Umsetzung der Ausgangskomponenten bei einer Temperatur von 150 bis 270 °C, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, wobei das Inertgas einen Sauerstoffgehalt von weniger als 50 ppm aufweist.

25 Die erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyesterharze werden durch Umsetzung der Alkoholkomponente und der Säurekomponente erhalten.

Als Alkoholkomponente wird erfindungsgemäß ein Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan eingesetzt, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 %, bevorzugt 95 bis 100 %, ergibt, und das Gemisch

30

mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist, eingesetzt. Der Isomergehalt des Dicidolgemisches kann qualitativ und quantitativ z. B. durch GC-Analyse oder quantitativ durch Trennung mittels präparativer GC oder HPLC und anschließender NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Alle entsprechenden Isomeren des Dicidols in 9-
5 Stellung sind genau so geeignet, aber auf Grund der Spiegelsymmetrie von den o. g. Isomeren, wie auch die cis- und trans-Isomeren, unter normalen, praxisbezogenen Umständen nicht unterscheidbar.

Außerdem kann das Dicidolgemisch bis zu 10 % weitere Isomere des Dicidol und/oder
10 trimere und/oder höhere isomere Diole des Diels-Alder-Umsetzungsproduktes aus Cyclopentadien enthalten. Bevorzugt besteht die Alkoholkomponente aus 20 %, aus 50 %, bevorzugt aus 90 %, besonders bevorzugt aus 100 % Dicidolgemisch, wobei dieses besonders bevorzugt 95 bis 100 % der oben genannten drei isomeren Verbindungen enthält.

15 Neben dem Dicidolgemisch kann die Alkoholkomponente weitere lineare und/oder verzweigte, aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Diole und/oder Polyole enthalten. Bevorzugt werden als zusätzliche Alkohole Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen-, Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,2- und/oder 1,4-Butandiol, 1,3-Butylethylpropandiol, 1,3-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol,
20 Cyclohexandimethanol, Glycerin, Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyesterharze enthalten als Ausgangssäurekomponente mindestens eine α , β -ungesättigte Dicarbonsäure. Bevorzugt
25 enthalten die ungesättigten Polyesterharze Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein- und/oder Mesaconsäure.

Es können auch zusätzlich aromatische und/oder aliphatische und/oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren enthalten sein, wie
z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure,
30 Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Methyltetra-, Methylhexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Isononansäure, 2-Ethylhexansäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure. Bevorzugt sind

Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Adipin- und/oder Azelainsäure.

Die Säurekomponente kann teilweise oder vollständig aus Anhydriden und/oder Alkylestern, bevorzugt Methylestern, bestehen.

Im Allgemeinen ist die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,5 bis 2,0 zu 1 zur Säurekomponente enthalten, bevorzugt 0,8 bis 1,5 zu 1. Besonders bevorzugt findet die Umsetzung der Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 1,0 bis 1,1 zu 1 zur Säurekomponente statt.

Die erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyester können eine Säurezahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g sowie eine OH-Zahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g aufweisen.

Der Tg der erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyester variiert von - 30 bis + 80°C, bevorzugt - 20 bis + 50°C, besonders bevorzugt - 10 bis + 40°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform I bestehen die erfindungsgemäßen ungesättigten Polyester (UP-Harze) aus einer Alkoholkomponente mit mindestens 90 %, bevorzugt 95 %, besonders bevorzugt zu 100 % des Dicidolgemisches der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und aus Fumarsäure und/oder Maleinsäure (anhydrid). In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform II enthalten die Polyester die o. g. Ausgangskomponenten wie unter I, aber zusätzlich eine weitere Säure ausgewählt aus Adipinsäure oder Phthalsäure(anhydrid), wobei das Verhältnis der α , β -ungesättigten zur zusätzlichen Säure von 2 zu 1 bis 1 zu 4 variieren kann. Bevorzugt werden Verhältnisse von ca. 1 zu 1 bis 1 zu 2. Diese Polyester weisen allgemein Säurezahlen von 1 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 1-100 mg KOH/g, besonders bevorzugt 1-50 mg KOH/g, OH-Zahlen von 1 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 1-100 mg KOH/g, besonders bevorzugt 1-50 mg KOH/g und einen Tg von - 30 bis + 80°C, bevorzugt - 20 bis + 50°C, besonders bevorzugt

- 10 bis + 40°C auf.

Die erfindungsgemäßen Polyester können auch Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt aus Inhibitoren, Wasser und/oder Lösemitteln, Neutralisationsmitteln, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Antistatika, Eindickungsmitteln, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln, enthalten.

10

Hergestellt werden die erfindungsgemäßen Polyester durch (halb)kontinuierliche oder diskontinuierliche Veresterung der Ausgangssäuren und -alkohole in einstufiger oder zweistufiger Fahrweise.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren, wie oben beschrieben, arbeitet bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre bei 150 bis 270 °C, bevorzugt von 160 bis 230 °C, besonders bevorzugt von 160 bis 200 °C. Als Inertgas können Stickstoff oder Edelgase, insbesondere Stickstoff eingesetzt werden. Das Inertgas weist einen Sauerstoffgehalt von weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 20 ppm, auf.

20

Die erfindungsgemäßen Polyesterharze werden durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele

Ausgangskomponente Dicidolgemisch (Anspruch 1) im Isomerverhältnis von annähernd

25 1 : 1 : 1

Beispiel 1

Dodecandisäure und Fumarsäure (Verhältnis 0,6 : 0,4) werden mit Dicidol im Verhältnis 1 : 1,05 bei 180 °C in Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht bis eine Säurezahl von 24 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 34 mg KOH/g erreicht ist. Hierzu wird zunächst die Fumarsäure mit Dicidol über eine Stunde verestert und dann die Adipinsäure zugesetzt. $M_n = 2200$ g/mol $M_w = 5500$ g/mol, Glasübergangstemperatur 4 °C.

30

Beispiel 2

Adipinsäure und Maleinsäure (Verhältnis 1 : 1) werden mit Dicidol im Verhältnis 1 : 1,05 bei 180 °C in Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht bis eine Säurezahl von 26 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 37 mg KOH/g erreicht ist. Hierzu wird zunächst die Maleinsäure mit
5 Dicidol über eine Stunde verestert und dann die Adipinsäure zugesetzt. $M_n = 1800$ g/mol $M_w = 4300$ g/mol, Glasübergangstemperatur 12 °C.

Patentansprüche:

1. Ungesättigte, amorphe Polyester, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine α , β -
ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-
Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan besteht,
wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein
kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt,
und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters
vorhanden ist.
2. Ungesättigte, amorphe Polyester nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 10 % weitere Isomere des Dicidols und/oder trimere und/oder höhere isomere
Diole des Diels-Alder-Umsetzungsproduktes aus Cyclopentadien enthalten sind.
3. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Säurekomponente zusätzlich aromatische und/oder aliphatische und/oder
cycloaliphatische Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder
Polycarbonsäuren enthält.
4. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Säurekomponente teilweise oder ganz aus Anhydriden und/oder Alkylestern
besteht.
5. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente weitere lineare und/oder verzweigte, aliphatische und/oder
cycloaliphatische und/oder aromatische Diole und/oder Polyole enthält.

6. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als α , β -ungesättigte Dicarbonsäure Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein- und/oder
Mesaconsäure enthalten ist.

5

7. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als zusätzliche Säuren Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-
Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Methyltetra-,
10 Methylhexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,
Dodecandisäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Isononansäure, 2-Ethylhexansäure,
Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure, deren Säureanhydride und/oder Methylester
enthalten sind.

15

8. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als zusätzliche Alkohole Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen-,
Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,2- und/oder 1,4-Butandiol, 1,3-
Butylethylpropandiol, 1,3-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclohexandimethanol,
20 Glycerin, Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und/oder
Pentaerythrit enthalten sind.

9. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Alkoholkomponente mindestens zu 20 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1
oder 2 besteht.

10. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente mindestens zu 50 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1
oder 2 besteht.

11. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente zu mindestens 90 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1
5 oder 2 besteht.
12. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente zu mindestens 100 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1
10 oder 2 besteht.
13. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als α , β -ungesättigte Säurekomponente Fumarsäure und/oder Maleinsäure(anhydrid)
15 enthalten sind.
14. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als weitere Dicarbonsäurekomponente Adipinsäure und/oder Phthalsäure(anhydrid)
20 enthalten sind.
15. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,5 bis 2,0 zu 1 zur Säure-
25 komponente enthalten ist.
16. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,8 bis 1,5 zu 1 zur Säure-
komponente enthalten ist.

17. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 1,0 bis 1,1 zu 1 zur Säure-
komponente enthalten ist.
- 5 18. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass diese eine Säurezahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100,
besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g aufweisen.
- 10 19. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass diese eine OH-Zahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100,
besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g aufweisen.
- 15 20. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.
- 20 21. Ungesättigte amorphe Polyester nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, Wasser und/oder Lösemitteln,
Neutralisationsmitteln, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder
Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren,
25 Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumen, Antistatika,
Eindickungsmitteln, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten,
Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln,
enthalten sind.
- 30 22. Ungesättigte, amorphe Polyester nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente aus mindestens 90 % Digidolgemisch gemäß Anspruch 1

und 2 besteht und Fumarsäure und/oder Maleinsäure(anhydrid) im Diol-/Säure-Verhältnis 0,9 bis 1,1 zu 1 enthalten ist.

23. Ungesättigte, amorphe Polyester nach Anspruch 22,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass zusätzlich Adipinsäure und/oder Phthalsäure(anhydrid) als Säurekomponente enthalten sind in einem Verhältnis α , β -ungesättigte zur zusätzlichen Säure von 3 zu 1 bis 1 zu 4, bevorzugt von 1 zu 1 bis 1 zu 2.

10 24. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten, amorphen Polyestern, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine α , β -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan besteht,

jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt,

20 und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist,

durch Umsetzung der Ausgangskomponenten bei einer Temperatur von 150 bis 270 °C, bevorzugt 160 bis 230 °C, besonders bevorzugt 160 bis 200 °C.

25. Verfahren nach Anspruch 24,

25 dadurch gekennzeichnet,

die Umsetzung in einer Inertgasatmosphäre erfolgt.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass das Inertgas einen Sauerstoffgehalt von weniger als 50 ppm aufweist.

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 26,

dadurch gekennzeichnet,
dass Ausgangskomponenten nach den Ansprüchen 1 bis 23 eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/01535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G63/199 C08G63/553

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FUJITA, TAKETOSHI ET AL: "Unsaturated polyester resin compositions" retrieved from STN Database accession no. 92:147785 XP002239826 abstract & JP 54 143494 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 8 November 1979 (1979-11-08) ---	1-27
X	DE 953 117 C (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 29 November 1956 (1956-11-29) cited in the application page 1, line 1 -page 2, line 35 ---	1-27
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2003

Date of mailing of the international search report

21/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 934 988 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 11 August 1999 (1999-08-11) cited in the application paragraphs '0015!', '0019!'; claims 1,4-6 ---	1-24
X	DE 22 45 110 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21 March 1974 (1974-03-21) cited in the application claims 1,2; examples I-IV page 5, paragraph 3 ---	1-24
X	NICNAS: "Adhesion Resin BL 215 C" NATIONAL INDUSTRIAL CHEMICALS NOTIFICATION AND ASSESSMENT SCHEME, vol. NA, no. 212, 10 May 1995 (1995-05-10), pages 1-10, XP002239825 Sydney, Australia page 2, paragraph 2 ---	1-23
X	WO 89 07622 A (EASTMAN KODAK CO) 24 August 1989 (1989-08-24) page 12, line 18 -page 13, line 16 -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/01535

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 54143494	A	08-11-1979	NONE	
DE 953117	C	29-11-1956	NONE	
EP 0934988	A	11-08-1999	DE 19805008 A1	12-08-1999
			AT 232554 T	15-02-2003
			DE 59807184 D1	20-03-2003
			EP 0934988 A2	11-08-1999
			JP 11279483 A	12-10-1999
			US 6143841 A	07-11-2000
DE 2245110	A	21-03-1974	DE 2245110 A1	21-03-1974
WO 8907622	A	24-08-1989	US 4826903 A	02-05-1989
			CA 1334465 A1	14-02-1995
			EP 0417101 A1	20-03-1991
			JP 3502814 T	27-06-1991
			WO 8907622 A1	24-08-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/01535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G63/199 C08G63/553

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FUJITA, TAKETOSHI ET AL: "Unsaturated polyester resin compositions" retrieved from STN Database accession no. 92:147785 XP002239826 Zusammenfassung & JP 54 143494 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 8. November 1979 (1979-11-08) ---	1-27
X	DE 953 117 C (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 29. November 1956 (1956-11-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 35 --- -/-	1-27

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 934 988 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 11. August 1999 (1999-08-11) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0015!', '0019!'; Ansprüche 1,4-6	1-24
X	DE 22 45 110 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21. März 1974 (1974-03-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2; Beispiele I-IV Seite 5, Absatz 3	1-24
X	NICNAS: "Adhesion Resin BL 215 C" NATIONAL INDUSTRIAL CHEMICALS NOTIFICATION AND ASSESSMENT SCHEME, Bd. NA, Nr. 212, 10. Mai 1995 (1995-05-10), Seiten 1-10, XP002239825 Sydney, Australia Seite 2, Absatz 2	1-23
X	WO 89 07622 A (EASTMAN KODAK CO) 24. August 1989 (1989-08-24) Seite 12, Zeile 18 -Seite 13, Zeile 16	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/01535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 54143494	A	08-11-1979	KEINE		
DE 953117	C	29-11-1956	KEINE		
EP 0934988	A	11-08-1999	DE	19805008 A1	12-08-1999
			AT	232554 T	15-02-2003
			DE	59807184 D1	20-03-2003
			EP	0934988 A2	11-08-1999
			JP	11279483 A	12-10-1999
			US	6143841 A	07-11-2000
DE 2245110	A	21-03-1974	DE	2245110 A1	21-03-1974
WO 8907622	A	24-08-1989	US	4826903 A	02-05-1989
			CA	1334465 A1	14-02-1995
			EP	0417101 A1	20-03-1991
			JP	3502814 T	27-06-1991
			WO	8907622 A1	24-08-1989